# Zur Condensation

von

# Thioharnstoff und Acetessigäther.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

Universität Leipzig

eingereicht von

**Reinhold List**
aus Leipzig.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Leipzig 1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0038

Im Jahre 1882 fanden Nencki und Sieber*), dafs Thioharnstoff und Acetessigäther, in molecularen Mengen mit einander erhitzt, einen schön krystallisirenden Körper der Formel $C_5H_6N_2SO$ lieferten.

Dieses Product, dessen Entstehung, wie die genannten Forscher darlegten, einfach auf einer Abspaltung von einem Molecul Wasser und einem Molecul Alkohol beruht, gemäfs der Gleichung :

$$C_6H_{10}O_3 + CSN_2H_4 = C_5H_6N_2SO + H_2O + C_2H_6O,$$

bildet sich in verhältnifsmäfsig nur geringer Menge.

Nach einer kurzen Charakterisirung seiner äufseren Eigenschaften beschränken sich Nencki und Sieber darauf, diesem Körper, auf Grund der Analyse eines Silbersalzes $C_5H_4Ag_2N_2SO$, die Constitutionsformel zu geben :

$$CH_3-C\equiv C-CO-S-C\begin{matrix}NH\\ NH_2.\end{matrix}$$

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **25**, 72.

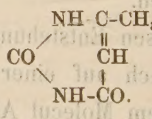
Danach nehmen sie eine Condensation innerhalb des Moleculs des Acetessigäthers an. Die Stellung des Schwefels in der Verbindung : mit seinen beiden Valenzen nicht an ein Kohlenstoffatom, sondern an zwei gebunden zu sein, interpretire die Eigenschaft des Körpers, durch Metalloxyde nicht entschwefelt zu werden.

Mit der Richtigkeit letzterer Vorstellungen vermochte sich Bernthsen *) nicht einverstanden zu erklären.

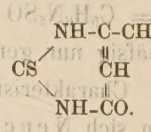
Behrend **) vermuthete auf Grund seiner Untersuchung über die Condensation von Harnstoff und Acetessigäther, dafs der Nencki-Sieber'sche Körper seinem zweiten Condensationsproduct aus Acetessigäther und Harnstoff, dem „Methyluracil", wie er diese Verbindung nannte, entspreche.

Besitzt der schwefelhaltige Körper schon physikalisch ähnliche Eigenschaften wie das Methyluracil, so rechtfertigt vor allem die ganz analoge Entstehung diese Annahme.

Behrend bezeichnet den Nencki-Sieber'schen Körper als ein Methyluracil, in welchem ein Sauerstoffatom durch Schwefel vertreten ist. Letzteres besitzt die Structurformel :



Demnach ist das entsprechende Thioharnstoffderivat constituirt :



Herr Dr. Behrend übertrug mir die Lösung der Frage, ob Thioharnstoff und Acetessigäther einer gleichen Condensation fähig wären wie Harnstoff und Acetessigäther.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 569.

**) Ann. Chem. **229**, 13.

In der That ergab die Untersuchung, dafs sich zwischen Thioharnstoff und Acetessigäther eine völlig analoge Condensation vollzieht und dafs sich bei der Verseifung des zunächst entstehenden Products ein Körper bildet, der mit dem von Nencki und Sieber erhaltenen identisch ist.

Diese dem Methyluracil entsprechende Verbindung, welche zum Ausgangspunkt der weiteren Untersuchung diente, sei der Kürze wegen als „Thiomethyluracil" bezeichnet.

Zunächst ist die Darstellung des Thiomethyluracils, sowie einzelner Derivate desselben näher beschrieben. Daran reihen sich die Versuche, welche unternommen wurden, um den Beweis für die von Behrend vorgeschlagene Structurformel zu liefern.

## I. Einwirkung von Thioharnstoff auf Acetessigäther.

### *Darstellung des Thiomethyluracil.*

Man läfst 13 g Acetessigäther (1 Mol.) und 8 g Thioharnstoff (1 Mol. = 7,6 g) nebst 10 cbcm absoluten Alkohol, mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, in einem geschlossenen Gefäfse einige Tage stehen und schüttelt die Mischung von Zeit zu Zeit um. Schon nach einem Tage beginnt sie, zu einem festen, krystallinischen, aus asbestartig verfilzten Nadeln bestehenden Kuchen zu erstarren. Nach etwa dreitägigem Stehen wird das so gebildete Product in einen evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure gebracht, um den Alkohol und das bei der Condensation eventuell gebildete Wasser zu entfernen.

Es entsteht so eine eigenthümlich riechende, krystallinische Masse, welche aus dem neugebildeten Product und unverändertem Thioharnstoff besteht.

Sehr mafsgebend für eine gute Ausbeute am Condensationsproduct ist die Beschaffenheit des zu verwendenden Thioharnstoffs. Mit sehr reinem, in den charakteristischen,

rhombischen Prismen krystallisirendem verläuft die Condensation äufserst träge und schlecht. Am besten geeignet erweist sich ein noch stark rhodanammoniumhaltiger, der durch zweimaliges Umkrystallisiren der Rhodanammoniumschmelze gewonnen wurde. Mit einem solchen Thioharnstoff vollzieht sich die Condensation mitunter momentan unter merklicher Wärmeentwicklung.

Es scheinen hier ähnliche Verhältnisse zu walten wie bei der Bildung des Cyanamids aus Thioharnstoff, welche, wie Traube *) nachwies, sich auch nur bei Gegenwart von Rhodanammonium vollzieht.

Für den guten Verlauf der Condensation ist es zweckmäfsig, nur mit kleinen Mengen zu operiren.

Es wurden verschiedene Versuche gemacht, das zunächst gebildete, in asbestartigen Nadeln krystallisirende Product behufs einer Analyse zu isoliren, doch scheiterten alle Versuche an der aufserordentlichen Unbeständigkeit desselben.

Mit Wasser zerfällt es sofort in seine Componenten: Acetessigäther und Thioharnstoff. In Aether ist es kaum löslich. Wasserfreier Alkohol löst es schon in der Kälte zum grofsen Theil unter Zurücklassung von Thioharnstoff; jedoch scheiden sich aus der Lösung neben den asbestartig verfilzten Nadeln des neuen Körpers die bekannten Prismen und Nadeln des Thioharnstoffs aus.

Zur weiteren Verarbeitung kocht man das rohe Condensationsproduct mit alkoholischem Kali am Rückflufskühler. Schon nach kurzem Kochen, wobei Ammoniak und etwas Mercaptan entweichen, erstarrt die Lösung. Es bildet sich das Kalisalz des Thiomethyluracils. Es wird abgesaugt und wiederholt mit Aetheralkohol gewaschen, um es von färbenden Verunreinigungen zu befreien.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 461.

Von den Eigenschaften dieses Salzes, welches nur aus dem Thiomethyluracil selbst analysenrein zu erhalten ist, wird weiter unten die Rede sein. Das Kalisalz wird in Wasser gelöst und aus der Lösung das Thiomethyluracil durch Salzsäure ausgefällt.

*Thiomethyluracil.*

Aus der kalten alkalischen Lösung scheidet sich der neue Körper beim Zusatz von Salzsäure in kleinen, gezackten, rhombischen Blättchen ab. Aus der siedend heifsen alkalischen Lösung fällt ihn Salzsäure in Form von grofsen, zersägten Blättchen aus, die bisweilen, dem Salmiak ähnlich, gitterartig verwachsen sind. In kaltem Wasser ist das Thiomethyluracil sehr schwer, in kochendem ziemlich schwer löslich. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab :

1000 g Wasser von 21° lösen 0,54 g.

Auch in Alkohol und Aether ist es nahezu unlöslich. Zu seiner Reinigung wird es aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich dann in Gestalt von rosettenförmig zackigen, blätterigen Aggregaten allmählich aus. Aus seiner stark verdünnten wässerigen Lösung krystallisirt es in getrennten, unregelmäfsig begrenzten, sechsseitigen, zuweilen kreuzartig verzwillingten Blättchen.

Die Analyse*) des einmal aus Wasser umkrystallisirten Körpers lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_5H_6N_2SO$ passen.

I. 0,2120 g gaben 0,3254 $CO_2$ und 0,0862 $H_2O$.
II. 0,2148 g „ 0,3323 „ „ 0,0890 „
III. 0,2118 g „ 37,5 cbcm Stickstoff bei 17° und 740 mm Druck.
IV. 0,2577 g „ 0,4296 $BaSO_4$.

*) Alle Verbrennungen der schwefelhaltigen Körper wurden im offenen Rohr mit vorgelegtem Kupferoxyd und chromsaurem Blei ausgeführt. Der Schwefel wurde nach der Methode von Carius bestimmt.

| | Berechnet für $C_6H_6N_2SO$ | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 42,25 | 41,8 | 42,2 | — | — |
| H | 4,2 | 4,5 | 4,6 | — | — |
| N | 19,7 | — | — | 20,0 | — |
| S | 22,5 | — | — | — | 22,9. |

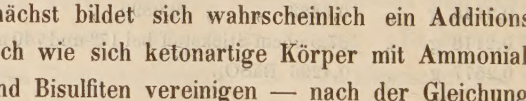
Das Thiomethyluracil besitzt keinen Schmelzpunkt. Bei 280° beginnt es, sich nach und nach unter Braunfärbung zu zersetzen.

Zur Vergleichung wurde der Körper nach Nencki und Sieber's Verfahren dargestellt. Acetessigäther und Thioharnstoff wurden zu gleichen Theilen kurze Zeit, bis zum Schmelzen des letzteren, auf 150° erhitzt; die Schmelze wurde mit Wasser extrahirt. Es hinterblieb eine braune, in zersägten Blättchen krystallisirende Substanz, die sich sowohl in Bezug auf die Krystallform und Löslichkeit, als auch namentlich auf Grund des gleich zu erwähnenden Silbersalzes als völlig identisch mit dem Thiomethyluracil erwies. Die färbenden Verunreinigungen, welche dem nach Nencki und Sieber dargestellten Producte, selbst bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, beharrlich anhaften, lassen sich durch Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle entfernen.

*Bildungsvorgang des Thiomethyluracils.*

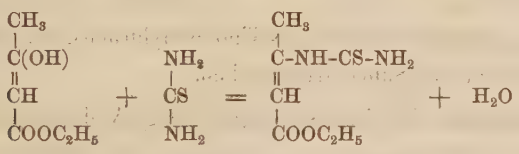
Der Entstehungsprocefs des Thiomethyluracils aus Acetessigäther und Thioharnstoff scheint unter den obwaltenden Verhältnissen in zwei Phasen zu verlaufen.

Zunächst bildet sich wahrscheinlich ein Additionsproduct — ähnlich wie sich ketonartige Körper mit Ammoniak, Blausäure und Bisulfiten vereinigen — nach der Gleichung :



Die Eigenschaften des zuerst entstehenden, in asbestartigen Nadeln krystallisirenden Körpers deuten auf ein solches Additionsproduct hin.

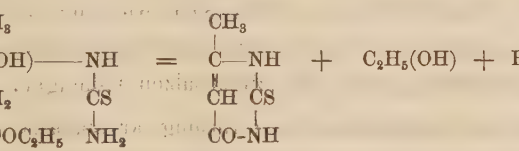
Die grofse Unbeständigkeit, welche lebhaft an das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther in der Kälte entstehende, leicht zersetzliche, intermediäre Additionsproduct erinnert; seine äufseren Eigenschaften, seine Unlöslichkeit in Aether lassen dieser Auffassung den Vorzug geben vor einer zweiten, wonach zwischen Thioharnstoff und Acetessigäther eine der Harnstoff-Acetessigäthercondensation analoge Reaction eintritt, nach der Gleichung :



Das so gebildete, als $\beta$-Thiouramidocrotonsäureäther zu bezeichnende Product würde dann durchaus andere Eigenschaften besitzen als der entsprechende $\beta$-Uramidocrotonsäureäther Behrend's *), der ja relativ beständig und in Aether leicht löslich ist.

Uebrigens spricht auch das von Behrend isolirte Additionsproduct von Diphenylharnstoff und Acetessigäther für einen Verlauf nach der oben erwähnten Gleichung.

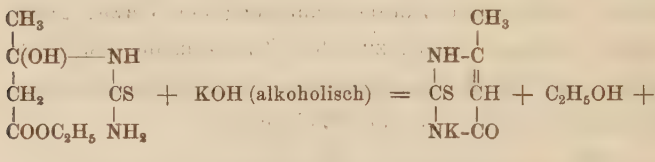
Das Additionsproduct giebt dann weiterhin bei geeigneten Bedingungen unter Wasser- und Alkoholabspaltung Thiomethyluracil, gemäfs der Gleichung :



*) Ann. Chem. **229**, 6.

Möglicher Weise geht der Bildung des Thiomethyluracils intermediär die des $\beta$-Thiouramidocrotonsäureäthers voraus, so dafs der Procefs also in drei Phasen verläuft.

Dafs in dem ersten Product der Einwirkung von Thioharnstoff auf Acetessigäther jedenfalls ein Aether vorliegt, wird bewiesen durch die glatte Verseifung durch alkoholisches Kali nach der Gleichung :



Es resultirt das Kalisalz des Thiomethyluracils, aus welchem Mineralsäuren die Säure frei machen.

Trägt man der Unbeständigkeit des Additionsproductes, sowie der Abhängigkeit des Verlaufes von gewissen, oben bezeichneten Nebenbedingungen Rechnung, so mufs die durchschnittlich erhaltene Ausbeute von 40 bis 50 pC. der theoretisch möglichen Quantität Thiomethyluracil als eine relativ günstige betrachtet werden. Einmal gelang es sogar eine Ausbeute von 68 pC. zu erreichen; Nencki und Sieber erhielten nach ihrem Verfahren nur 15 pC. der theoretisch möglichen Menge.

## II. Derivate des Thiomethyluracils.

### a) *Salze.*

Das Thiomethyluracil verhält sich wie eine Säure. Es löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak und giebt in wässeriger Lösung direct mit Metallsalzen Fällungen.

Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es beim Verdunsten des Ammoniaks in Gestalt sternförmig gruppirter, verzwillingter Blättchen wieder aus.

*Silbersalz,* $C_5H_4Ag_2N_2SO$. — Versetzt man die kochende

wässerige Lösung des Thiomethyluracils mit Silbernitrat, so entsteht eine aufserordentlich voluminöse, amorphe, weifse Fällung des schon von Nencki und Sieber dargestellten Silbersalzes.

Dieses Salz kann nur durch wiederholtes Decantiren gereinigt werden, da es die Poren des Filters sofort verstopft. In mäfsig verdünnter Salpetersäure und Ammoniak ist es fast ganz unlöslich. Es ist wenig lichtempfindlich. An der Luft getrocknet erhärtet es unter geringer Bräunung zu einer Gelatine. Die Analyse des bei 110° getrockneten gepulverten Salzes ergab:

I. 0,2137 g gaben 0,1290 $CO_2$ und 0,0236 $H_2O$.
II. 0,2996 g „ 0,1725 Ag.

| | Berechnet für $C_5H_4Ag_2N_2SO$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 16,7 | 16,8 | — |
| H | 1,1 | 1,4 | — |
| Ag | 60,7 | — | 60,0. |

*Kupfersalz*, $C_5H_4CuN_2SO$. — Bei Zusatz von Kupfersulfat zu einer heifs gesättigten Lösung des Thiomethyluracils scheidet sich das Kupfersalz sofort als amorpher, hellgelber, flockiger Niederschlag aus, welcher an der Luft getrocknet eine den Schwefelblumen ähnliche Farbe besitzt. Das Salz ist wasserfrei.

0,234 g gaben 0,0905 CuO.

| | Berechnet für $C_5H_4CuN_2SO$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cu | 31,1 | 30,8. |

*Quecksilbersalz*, $(C_5H_5N_2OS)_2Hg$. — Setzt man Quecksilberchlorid zu der kochenden wässerigen Lösung des Thiomethyluracils, so fällt das Quecksilbersalz als ein aus atlasglänzenden, mikroskopisch feinen Nädelchen bestehender Niederschlag aus. Das Salz ist wasserfrei. Lufttrocken analysirt liefert es folgende Zahlen:

I. 0,2915 g gaben 28,5 cbcm N bei 7° und 760 mm Druck.
II. 0,3075 g „ „ 0,1465 HgS.

| | Berechnet für $(C_5H_5N_2OS)_2Hg$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| N | 11,6 | 11,8 | — |
| Hg | 41,5 | — | 41,1. |

Auch mit Bleiacetat erzeugt das Thiomethyluracil eine allmählich sich ausscheidende weifse Fällung, welche sich unter dem Mikroscop als ein aus amorphen Flocken und krystallinischen Warzen bestehendes Gemenge erweist. Da bei dieser Reaction sich auch in geringer Menge Schwefelblei bildet, also Entschwefelung eintritt, eine Erscheinung, die später ausführlich erörtert werden soll, so wurde von einer Analyse des Bleisalzes Abstand genommen.

*Kalisalz,* $C_5H_5KN_2SO + {}^1/_2 H_2O$. — Das Kalisalz entsteht direct durch Verseifen des ursprünglich erhaltenen Condensationsproductes mit alkoholischem Kali. Leichter und reiner erhält man es durch Kochen von Thiomethyluracil mit alkoholischem Kali. Es scheidet sich dann aus der alkoholischen Lösung in Gestalt feiner, aus mikroscopischen Nädelchen bestehender, warziger Aggregate aus. In Wasser ist es ungemein leicht löslich, in kaltem Alkohol beinahe unlöslich, in siedendem ziemlich schwer löslich.

An der Luft zieht es Kohlensäure an, so dafs aus seiner wässerigen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure das Thiomethyluracil vollständig ausgefällt werden kann.

Das exsiccatortrockene Salz enthält ${}^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches es bei 100° allmählich, bei 180° rasch verliert.

I. 0,193 g bei 180° getrocknet gaben 0,2345 $CO_2$ und 0,0525 $H_2O$.

II. 0,3324 g bei 180° getrocknet verloren 0,0170 $H_2O$ und gaben 0,1514 $K_2SO_4$.

| | Berechnet für $C_5H_5KN_2SO$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 33,3 | 33,1 | — |
| H | 2,8 | 3,0 | — |
| K | 21,7 | — | 21,5 |
| $+ \frac{1}{2} H_2O$ | 4,8 | — | 5,1. |

*Natronsalz*, $C_5H_5NaN_2SO + 2H_2O$. — Es bildet sich durch Erhitzen von Thiomethyluracil mit Natriumalkoholat. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator krystallisirt es in grofsen, compacten, wasserhellen Krystallen von prismatischem Habitus mit lebhaftem Glanze aus. An der Luft verwittert das Salz sofort; es wird trübe und zerfällt zu einem weifsen Pulver.

In Bezug auf seine Löslichkeit gleicht es vollkommen dem Kalisalz. Wie jenes ist es auch sehr empfindlich gegen Kohlensäure.

Der Krystallwassergehalt des frisch bereiteten Salzes läfst sich nicht mit Sicherheit feststellen. Das bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknete Salz enthält noch 2 Mol. Wasser, die es beim Erhitzen auf 170° rasch verliert.

I. 0,3435 g (bei 170° getrocknet) gaben 0,4575 $CO_2$ und 0,1640 $H_2O$.

II. 0,3790 g verloren bei 170° getrocknet 0,0670 $H_2O$ und gaben 0,1310 $Na_2SO_4$.

III. 0,2580 g verloren bei 170° getrocknet 0,046 $H_2O$ und gaben 0,0915 $Na_2SO_4$.

| | Berechnet für $C_5H_5NaN_2SO$ | Gefunden I. | Gefunden II. | Gefunden III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 36,6 | 36,3 | — | — |
| H | 3,05 | 3,4 | — | — |
| Na | 14,0 | — | 13,7 | 14,0 |
| $+ 2H_2O$ | 18,0 | — | 18,0 | 17,8. |

Die Lösungen des Kali- und Natronsalzes geben mit Metallsalzlösungen durch Doppelzersetzung amorphe voluminöse Fällungen und zwar : mit Kupfersulfat eine schmutzig-grüne,

mit Bleiacetat, Zink- und Cadmiumsulfat eine weifse, mit Mangan-, Nickel- und Kobaltsalzen erst beim Kochen amorphe, flockige Niederschläge, während Baryum-, Strontium- und Calciumsalze keine Abscheidungen hervorrufen.

Es sei noch erwähnt, dafs es selbst bei Verwendung von überschüssigem Kali resp. Natron nicht gelingt, Salze zu erhalten, in welchen zwei Wasserstoffatome des Thiomethyluracils durch Alkalimetall substituirt sind. Dies ist auffällig, da sich das Thiomethyluracil den Schwermetallen gegenüber wie eine zweibasische Säure verhält.

### b) *Aether des Thiomethyluracils.*

Das Natron- oder Kalisalz liefert mit Alkylhalogenen gekocht mit gröfster Leichtigkeit die den verwendeten Alkylhalogenen entsprechenden Aether. Die Reaction findet nach der allgemeinen Gleichung statt :

$$C_5H_5NaN_2SO + RX = C_5H_5RN_2SO + NaX$$

(RX ein beliebiges Alkylhalogenür).

*Methyläther*, $C_6H_8N_2SO$. — Erhitzt man 1 Mol. Thiomethyluracil mit 1 Mol. Natriumalkoholat und 1 Mol. Jodmethyl in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler, so reagirt schon nach kurzem Kochen die Lösung neutral.

Beim Erkalten scheidet sich der Methyläther in regelmäfsig begrenzten, wasserhellen, prismatischen Blättchen aus.

Die Mutterlauge enthält aufser dem bei der Reaction gebildeten Jodnatrium noch erhebliche Mengen des neuen Productes. Durch Abdestilliren des Alkohols und Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser läfst sich der in kaltem Wasser beinahe unlösliche Aether sehr leicht vom Jodnatrium befreien. Man erhält so den Methyläther in der theoretisch möglichen Menge nahekommender Ausbeute.

In kochendem Wasser ist er ziemlich schwer löslich. Er krystallisirt daraus in langen verfilzten Nadeln, die Kry-

stallwasser enthalten, welches sie an der Luft rasch verlieren.

Auch in Aether ist er etwas löslich.

Schon bei 120° beginnt der Methyläther sich zu verflüchtigen unter Verbreitung eines höchst charakteristischen, an faulen Rettig erinnernden, unangenehmen Geruches. Der sublimirte Aether krystallisirt in langen gezackten Nadeln und Blättchen.

Er schmilzt bei 219 bis 220° (uncorrigirt), doch beginnt er schon bei 210° zu erweichen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe :

I. 0,2042 g gaben 0,344 $CO_2$ und 0,0943 $H_2O$.
II. 0,139 g „ 0,2355 „ „ 0,0675 „
III. 0,1883 g „ 0,3195 „ „ 0,0885 „
VI. 0,2270 g „ 35,5 cbcm N bei 12° und 748 mm Druck.
V. 0,3160 g „ 0,463 $BaSO_4$ *).

| | Berechnet für $C_6H_8N_2SO$ | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C | 46,15 | 45,8 | 46,2 | 46,3 | — | — |
| H | 5,10 | 5,1 | 5,4 | 5,2 | — | — |
| N | 17,95 | — | — | — | 18,25 | — |
| S | 20,50 | — | — | — | — | 20,25. |

Analyse I wurde mit zweimal aus Alkohol umkrystallisirtem, Analyse II mit aus Wasser erhaltenem, bei 100° getrocknetem, Analyse III mit sublimirtem Aether ausgeführt.

Der Methyläther löst sich leicht in Alkalien und concentrirten Säuren, ohne damit isolirbare Salze zu geben. Durch Säuren wird er unverändert aus seiner alkalischen, durch Alkalien aus seiner sauren Lösung gefällt.

---

*) Der Aufschlufs des Methyläthers mit concentrirter Salpetersäure im Rohr gelang erst vollständig bei 4 bis 5 stündigem Erhitzen auf 260 bis 270°. Bei anhaltendem Erhitzen auf 230° hatten sich nur Spuren von Schwefelsäure gebildet. Das gleiche gilt für den Aethyläther.

Im allgemeinen verhält er sich gegenüber starken Alkalien recht widerstandsfähig. Selbst durch längeres Kochen mit concentrirtem wässerigen oder alkoholischen Kali wird er nicht angegriffen.

Seine heifs gesättigte wässerige Lösung giebt aufser mit Silbernitrat mit Metallsalzen keine Fällung.

*Silbersalz des Methyläthers*, $C_6H_7AgN_2SO$. — Versetzt man die ammoniakalische Lösung des Aethers mit Silbernitrat und erhitzt zum Kochen, so scheidet sich ein voluminöser weifser Niederschlag aus, der aus feinen mikroscopischen, dicht verfilzten Nädelchen besteht. Das Silbersalz ist ziemlich lichtbeständig. In Ammoniak ist es fast unlöslich, hingegen leicht löslich unter Zersetzung in selbst stark verdünnter Salpetersäure, weshalb es unzweckmäfsig ist, die wässerige Lösung des Aethers direct mit Silbernitrat zu fällen. Das Salz ist wasserfrei. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

I. 0,3825 g lieferten 0,2065 AgCl.
II. 0,3140 g „ 0,3126 $CO_2$ und 0,080 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_6H_7AgN_2SO$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| Ag | 41,05 | 40,6 | — |
| C | 27,4 | — | 27,1 |
| H | 2,7 | — | 2,8. |

Eine Spaltung, welche der Methyläther bei höherer Temperatur unter Druck erleidet, aus der sich ein Schlufs auf die Constitution der Aether des Thiomethyluracils machen läfst, soll späterhin erörtert werden.

*Aethyläther*, $C_7H_{10}N_2OS$. — Man erhält ihn, ganz analog dem Methyläther, durch Erhitzen von Thiomethyluracil, Natriumalkoholat und Jodäthyl in äquivalenten Mengen. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt er in zierlichen, sternförmig vereinigten Täfelchen vom Schmelzpunkt 144 bis 145° (uncorrigirt).

In seinen Eigenschaften gleicht er vollkommen dem

Methyläther. Wie dieser ist er in kaltem Wasser und Aether sehr schwer, in kaltem Alkohol und kochendem Wasser ziemlich schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt er in langen, durchsichtigen, wasserhaltigen Nadeln, die an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers rasch verwittern. Er ist ebenfalls unzersetzt flüchtig; er sublimirt in gezackten Blättchen und Spiefsen. Die Analyse wurde mit dem aus Alkohol umkrystallisirten Aether ausgeführt.

I. 0,2118 g gaben 0,3812 $CO_2$ und 0,1150 $H_2O$.
II. 0,2132 g „ 0,2955 $BaSO_4$.
III. 0,2153 g „ 30,5 cbcm N bei 8° und 760 mm Druck.

| | Berechnet für $C_7H_{10}N_2OS$ | Gefunden I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 49,4 | 49,1 | — | — |
| H | 5,9 | 6,0 | — | — |
| S | 18,8 | — | 19,0 | — |
| N | 16,5 | — | — | 17,1. |

Gegenüber Alkalien und concentrirten Säuren verhält er sich wie der Methyläther. Seine ammoniakalische Lösung liefert mit Silbernitrat ein weifses, flockiges, amorphes Salz.

Auch complicirtere Radicale lassen sich mit Leichtigkeit auf diesem Wege in das Thiomethyluracil einführen.

*Thiomethyluracilessigäther*, $C_9H_{12}N_2SO_3$. — Kocht man das Natronsalz des Thiomethyluracils mit Chloressigäther in alkoholischer Lösung, so tritt sehr bald reichliche Abscheidung von Kochsalz ein und die Lösung reagirt nach kurzem Kochen neutral.

Aus der vom Kochsalz abfiltrirten Lösung scheiden sich beim Verdunsten des Alkohols stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143° (uncorrigirt) aus.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

I. 0,1840 g gaben 0,3195 $CO_2$ und 0,0920 $H_2O$.
II. 0,154 g „ 17 cbcm N bei 18° und 740 mm Druck.

| | Berechnet für $C_9H_{12}N_2SO_3$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 47,4 | 47,35 | — |
| H | 5,3 | 5,4 | — |
| N | 12,3 | — | 12,4. |

Die Gegenwart von Schwefel wurde qualitativ constatirt.

Der Bildungsprocefs des neuen Körpers ist ein der Bildung der alkylirten Aether ganz analoger Vorgang. Er vollzieht sich nach der Gleichung :

$$C_5H_5NaN_2SO + ClCH_2COOC_2H_5 = C_5H_5(CH_2COOC_2H_5)N_2SO + NaCl.$$

Der neue Aether ist den früher besprochenen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich.

Aus seiner ätherischen Lösung krystallisirt er in büschelförmig aggregirten Nadeln. In siedendem Wasser ist er ziemlich schwer löslich; beim Erkalten desselben scheidet er sich in langen, Krystallwasser enthaltenden Spiefsen aus, welche ihr Wasser allmählich an der Luft verlieren. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat eine amorphe, ziemlich lichtempfindliche Fällung, welche in Ammoniak leicht, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich ist.

*Thiomethyluracilessigsäure,* $C_7H_8N_2SO_3$. — Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischem Natron tritt glatte Verseifung ein, nach der Gleichung :

$$C_5H_5(CH_2COOC_2H_5)N_2SO + Na(OH) = C_5H_5(CH_2COONa)N_2SO + C_2H_5(OH).$$

Es bildet sich das Natronsalz der dem Aether entsprechenden Säure. Letzteres stellt eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche syrupöse Masse dar.

Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes die Thiomethyluracilessigsäure in Form von zickzackförmigen flachen Täfelchen, deren Analyse folgende Resultate ergab :

I. 0,1940 g gaben 0,2950 $CO_2$ und 0,0755 $H_2O$.

II. 0,1620 g „ 21 cbcm N bei 24° und 752 mm Druck.

# Lebenslauf.

Ich, Paul Reinhold List, wurde am 25. Februar 1862 zu Leipzig als Sohn des Buchhändlers Felix List geboren.

Den ersten Unterricht empfing ich in der ersten Bürgerschule meiner Vaterstadt. Sodann besuchte ich das Realgymnasium zu Leipzig, welches ich Ostern 1881 mit dem Zeugnifs der Reife verliefs. Hierauf bezog ich die hiesige Universität, um mich den Naturwissenschaften, insbesondere der Mineralogie und Chemie zu widmen. Ich hörte Vorlesungen bei den Herren Professoren Carstanjen, Credner, Hankel, Hantzsch, Kolbe, Leuckart, von Meyer, von der Mühll, Schenk, Stohmann, E. Wiedemann, G. Wiedemann, Weddige, Wundt, Zirkel, sowie bei dem Herrn Privatdocenten Dr. R. Behrend und arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren G. Wiedemann und Zirkel.

Allen meinen verehrten Herren Lehrern spreche ich hiermit meinen herzlichsten Dank aus.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

# Zur Condensation

von

# Thioharnstoff und Acetessigäther.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

Universität Leipzig

eingereicht von

**Reinhold List**
aus Leipzig.

Leipzig 1886.

Im Jahre 1882 fanden Nencki und Sieber*), dafs Thioharnstoff und Acetessigäther, in molecularen Mengen mit einander erhitzt, einen schön krystallisirenden Körper der Formel $C_5H_6N_2SO$ lieferten.

Dieses Product, dessen Entstehung, wie die genannten Forscher darlegten, einfach auf einer Abspaltung von einem Molecul Wasser und einem Molecul Alkohol beruht, gemäfs der Gleichung :

$$C_6H_{10}O_3 + CSN_2H_4 = C_5H_6N_2SO + H_2O + C_2H_6O,$$

bildet sich in verhältnifsmäfsig nur geringer Menge.

Nach einer kurzen Charakterisirung seiner äufseren Eigenschaften beschränken sich Nencki und Sieber darauf, diesem Körper, auf Grund der Analyse eines Silbersalzes $C_5H_4Ag_2N_2SO$, die Constitutionsformel zu geben :

$$CH_3-C\equiv C-CO-S-C\begin{matrix}NH\\ NH_2.\end{matrix}$$

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **25**, 72.

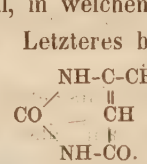
Danach nehmen sie eine Condensation innerhalb des Moleculs des Acetessigäthers an. Die Stellung des Schwefels in der Verbindung : mit seinen beiden Valenzen nicht an ein Kohlenstoffatom, sondern an zwei gebunden zu sein, interpretire die Eigenschaft des Körpers, durch Metalloxyde nicht entschwefelt zu werden.

Mit der Richtigkeit letzterer Vorstellungen vermochte sich Bernthsen *) nicht einverstanden zu erklären.

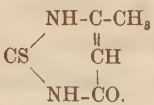
Behrend **) vermuthete auf Grund seiner Untersuchung über die Condensation von Harnstoff und Acetessigäther, dafs der Nencki-Sieber'sche Körper seinem zweiten Condensationsproduct aus Acetessigäther und Harnstoff, dem „Methyluracil", wie er diese Verbindung nannte, entspreche.

Besitzt der schwefelhaltige Körper schon physikalisch ähnliche Eigenschaften wie das Methyluracil, so rechtfertigt vor allem die ganz analoge Entstehung diese Annahme.

Behrend bezeichnet den Nencki-Sieber'schen Körper als ein Methyluracil, in welchem ein Sauerstoffatom durch Schwefel vertreten ist. Letzteres besitzt die Structurformel :



Demnach ist das entsprechende Thioharnstoffderivat constituirt :



Herr Dr. Behrend übertrug mir die Lösung der Frage, ob Thioharnstoff und Acetessigäther einer gleichen Condensation fähig wären wie Harnstoff und Acetessigäther.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 569.

**) Ann. Chem. **229**, 13.

In der That ergab die Untersuchung, dafs sich zwischen Thioharnstoff und Acetessigäther eine völlig analoge Condensation vollzieht und dafs sich bei der Verseifung des zunächst entstehenden Products ein Körper bildet, der mit dem von Nencki und Sieber erhaltenen identisch ist.

Diese dem Methyluracil entsprechende Verbindung, welche zum Ausgangspunkt der weiteren Untersuchung diente, sei der Kürze wegen als „Thiomethyluracil" bezeichnet.

Zunächst ist die Darstellung des Thiomethyluracils, sowie einzelner Derivate desselben näher beschrieben. Daran reihen sich die Versuche, welche unternommen wurden, um den Beweis für die von Behrend vorgeschlagene Structurformel zu liefern.

## I. Einwirkung von Thioharnstoff auf Acetessigäther.

*Darstellung des Thiomethyluracil.*

Man läfst 13 g Acetessigäther (1 Mol.) und 8 g Thioharnstoff (1 Mol. = 7,6 g) nebst 10 cbcm absoluten Alkohol, mit wenigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, in einem geschlossenen Gefäfse einige Tage stehen und schüttelt die Mischung von Zeit zu Zeit um. Schon nach einem Tage beginnt sie, zu einem festen, krystallinischen, aus asbestartig verfilzten Nadeln bestehenden Kuchen zu erstarren. Nach etwa dreitägigem Stehen wird das so gebildete Product in einen evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure gebracht, um den Alkohol und das bei der Condensation eventuell gebildete Wasser zu entfernen.

Es entsteht so eine eigenthümlich riechende, krystallinische Masse, welche aus dem neugebildeten Product und unverändertem Thioharnstoff besteht.

Sehr mafsgebend für eine gute Ausbeute am Condensationsproduct ist die Beschaffenheit des zu verwendenden Thioharnstoffs. Mit sehr reinem, in den charakteristischen,

rhombischen Prismen krystallisirendem verläuft die Condensation äufserst träge und schlecht. Am besten geeignet erweist sich ein noch stark rhodanammoniumhaltiger, der durch zweimaliges Umkrystallisiren der Rhodanammoniumschmelze gewonnen wurde. Mit einem solchen Thioharnstoff vollzieht sich die Condensation mitunter momentan unter merklicher Wärmeentwicklung.

Es scheinen hier ähnliche Verhältnisse zu walten wie bei der Bildung des Cyanamids aus Thioharnstoff, welche, wie Traube*) nachwies, sich auch nur bei Gegenwart von Rhodanammonium vollzieht.

Für den guten Verlauf der Condensation ist es zweckmäfsig, nur mit kleinen Mengen zu operiren.

Es wurden verschiedene Versuche gemacht, das zunächst gebildete, in asbestartigen Nadeln krystallisirende Product behufs einer Analyse zu isoliren, doch scheiterten alle Versuche an der aufserordentlichen Unbeständigkeit desselben.

Mit Wasser zerfällt es sofort in seine Componenten: Acetessigäther und Thioharnstoff. In Aether ist es kaum löslich. Wasserfreier Alkohol löst es schon in der Kälte zum grofsen Theil unter Zurücklassung von Thioharnstoff; jedoch scheiden sich aus der Lösung neben den asbestartig verfilzten Nadeln des neuen Körpers die bekannten Prismen und Nadeln des Thioharnstoffs aus.

Zur weiteren Verarbeitung kocht man das rohe Condensationsproduct mit alkoholischem Kali am Rückflufskühler. Schon nach kurzem Kochen, wobei Ammoniak und etwas Mercaptan entweichen, erstarrt die Lösung. Es bildet sich das Kalisalz des Thiomethyluracils. Es wird abgesaugt und wiederholt mit Aetheralkohol gewaschen, um es von färbenden Verunreinigungen zu befreien.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 461.

Von den Eigenschaften dieses Salzes, welches nur aus dem Thiomethyluracil selbst analysenrein zu erhalten ist, wird weiter unten die Rede sein. Das Kalisalz wird in Wasser gelöst und aus der Lösung das Thiomethyluracil durch Salzsäure ausgefällt.

### *Thiomethyluracil.*

Aus der kalten alkalischen Lösung scheidet sich der neue Körper beim Zusatz von Salzsäure in kleinen, gezackten, rhombischen Blättchen ab. Aus der siedend heifsen alkalischen Lösung fällt ihn Salzsäure in Form von grofsen, zersägten Blättchen aus, die bisweilen, dem Salmiak ähnlich, gitterartig verwachsen sind. In kaltem Wasser ist das Thiomethyluracil sehr schwer, in kochendem ziemlich schwer löslich. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab :

1000 g Wasser von 21° lösen 0,54 g.

Auch in Alkohol und Aether ist es nahezu unlöslich. Zu seiner Reinigung wird es aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich dann in Gestalt von rosettenförmig zackigen, blätterigen Aggregaten allmählich aus. Aus seiner stark verdünnten wässerigen Lösung krystallisirt es in getrennten, unregelmäfsig begrenzten, sechsseitigen, zuweilen kreuzartig verzwillingten Blättchen.

Die Analyse *) des einmal aus Wasser umkrystallisirten Körpers lieferte Zahlen, welche auf die Formel $C_5H_6N_2SO$ passen.

I. 0,2120 g gaben 0,3254 $CO_2$ und 0,0862 $H_2O$.
II. 0,2148 g „ 0,3323 „ „ 0,0890 „
III. 0,2118 g „ 37,5 cbcm Stickstoff bei 17° und 740 mm Druck.
IV. 0,2577 g „ 0,4296 $BaSO_4$.

*) Alle Verbrennungen der schwefelhaltigen Körper wurden im offenen Rohr mit vorgelegtem Kupferoxyd und chromsaurem Blei ausgeführt. Der Schwefel wurde nach der Methode von Carius bestimmt.

| | Berechnet für $C_5H_6N_2SO$ | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 42,25 | 41,8 | 42,2 | — | — |
| H | 4,2 | 4,5 | 4,6 | — | — |
| N | 19,7 | — | — | 20,0 | — |
| S | 22,5 | — | — | — | 22,9. |

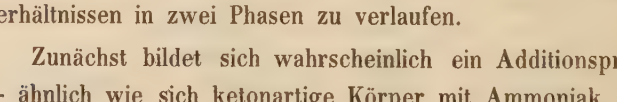
Das Thiomethyluracil besitzt keinen Schmelzpunkt. Bei 280° beginnt es, sich nach und nach unter Braunfärbung zu zersetzen.

Zur Vergleichung wurde der Körper nach Nencki und Sieber's Verfahren dargestellt. Acetessigäther und Thioharnstoff wurden zu gleichen Theilen kurze Zeit, bis zum Schmelzen des letzteren, auf 150° erhitzt; die Schmelze wurde mit Wasser extrahirt. Es hinterblieb eine braune, in zersägten Blättchen krystallisirende Substanz, die sich sowohl in Bezug auf die Krystallform und Löslichkeit, als auch namentlich auf Grund des gleich zu erwähnenden Silbersalzes als völlig identisch mit dem Thiomethyluracil erwies. Die färbenden Verunreinigungen, welche dem nach Nencki und Sieber dargestellten Producte, selbst bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, beharrlich anhaften, lassen sich durch Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle entfernen.

*Bildungsvorgang des Thiomethyluracils.*

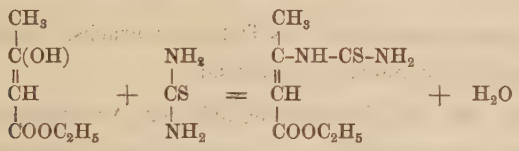
Der Entstehungsprocefs des Thiomethyluracils aus Acetessigäther und Thioharnstoff scheint unter den obwaltenden Verhältnissen in zwei Phasen zu verlaufen.

Zunächst bildet sich wahrscheinlich ein Additionsproduct — ähnlich wie sich ketonartige Körper mit Ammoniak, Blausäure und Bisulfiten vereinigen — nach der Gleichung :



Die Eigenschaften des zuerst entstehenden, in asbestartigen Nadeln krystallisirenden Körpers deuten auf ein solches Additionsproduct hin.

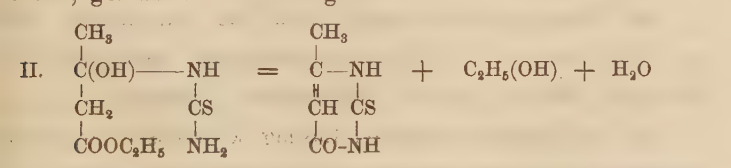
Die grofse Unbeständigkeit, welche lebhaft an das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther in der Kälte entstehende, leicht zersetzliche, intermediäre Additionsproduct erinnert; seine äufseren Eigenschaften, seine Unlöslichkeit in Aether lassen dieser Auffassung den Vorzug geben vor einer zweiten, wonach zwischen Thioharnstoff und Acetessigäther eine der Harnstoff-Acetessigäthercondensation analoge Reaction eintritt, nach der Gleichung :



Das so gebildete, als $\beta$-Thiouramidocrotonsäureäther zu bezeichnende Product würde dann durchaus andere Eigenschaften besitzen als der entsprechende $\beta$-Uramidocrotonsäureäther Behrend's *), der ja relativ beständig und in Aether leicht löslich ist.

Uebrigens spricht auch das von Behrend isolirte Additionsproduct von Diphenylharnstoff und Acetessigäther für einen Verlauf nach der oben erwähnten Gleichung.

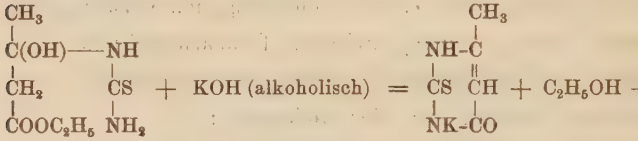
Das Additionsproduct giebt dann weiterhin bei geeigneten Bedingungen unter Wasser- und Alkoholabspaltung Thiomethyluracil, gemäfs der Gleichung :



*) Ann. Chem. **229**, 6.

Möglicher Weise geht der Bildung des Thiomethyluracils intermediär die des $\beta$-Thiouramidocrotonsäureäthers voraus, so dafs der Procefs also in drei Phasen verläuft.

Dafs in dem ersten Product der Einwirkung von Thioharnstoff auf Acetessigäther jedenfalls ein Aether vorliegt, wird bewiesen durch die glatte Verseifung durch alkoholisches Kali nach der Gleichung :



Es resultirt das Kalisalz des Thiomethyluracils, aus welchem Mineralsäuren die Säure frei machen.

Trägt man der Unbeständigkeit des Additionsproductes, sowie der Abhängigkeit des Verlaufes von gewissen, oben bezeichneten Nebenbedingungen Rechnung, so mufs die durchschnittlich erhaltene Ausbeute von 40 bis 50 pC. der theoretisch möglichen Quantität Thiomethyluracil als eine relativ günstige betrachtet werden. Einmal gelang es sogar eine Ausbeute von 68 pC. zu erreichen; Nencki und Sieber erhielten nach ihrem Verfahren nur 15 pC. der theoretisch möglichen Menge.

## II. Derivate des Thiomethyluracils.

### a) *Salze.*

Das Thiomethyluracil verhält sich wie eine Säure. Es löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak und giebt in wässeriger Lösung direct mit Metallsalzen Fällungen.

Aus der ammoniakalischen Lösung krystallisirt es beim Verdunsten des Ammoniaks in Gestalt sternförmig gruppirter, verzwillingter Blättchen wieder aus.

*Silbersalz,* $C_5H_4Ag_2N_2SO$. — Versetzt man die kochende

wässerige Lösung des Thiomethyluracils mit Silbernitrat, so entsteht eine aufserordentlich voluminöse, amorphe, weifse Fällung des schon von Nencki und Sieber dargestellten Silbersalzes.

Dieses Salz kann nur durch wiederholtes Decantiren gereinigt werden, da es die Poren des Filters sofort verstopft. In mäfsig verdünnter Salpetersäure und Ammoniak ist es fast ganz unlöslich. Es ist wenig lichtempfindlich. An der Luft getrocknet erhärtet es unter geringer Bräunung zu einer Gelatine. Die Analyse des bei 110° getrockneten gepulverten Salzes ergab :

I. 0,2137 g gaben 0,1290 $CO_2$ und 0,0236 $H_2O$.
II. 0,2996 g „ 0,1725 Ag.

| | Berechnet für $C_5H_4Ag_2N_2SO$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 16,7 | 16,8 | — |
| H | 1,1 | 1,4 | — |
| Ag | 60,7 | — | 60,0. |

*Kupfersalz,* $C_5H_4CuN_2SO$. — Bei Zusatz von Kupfersulfat zu einer heifs gesättigten Lösung des Thiomethyluracils scheidet sich das Kupfersalz sofort als amorpher, hellgelber, flockiger Niederschlag aus, welcher an der Luft getrocknet eine den Schwefelblumen ähnliche Farbe besitzt. Das Salz ist wasserfrei.

0,234 g gaben 0,0905 CuO.

| | Berechnet für $C_5H_4CuN_2SO$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cu | 31,1 | 30,8. |

*Quecksilbersalz,* $(C_5H_5N_2OS)_2Hg$. — Setzt man Quecksilberchlorid zu der kochenden wässerigen Lösung des Thiomethyluracils, so fällt das Quecksilbersalz als ein aus atlasglänzenden, mikroskopisch feinen Nädelchen bestehender Niederschlag aus. Das Salz ist wasserfrei. Lufttrocken analysirt liefert es folgende Zahlen :

I. 0,2915 g gaben 28,5 cbcm N bei 7° und 760 mm Druck.
II. 0,3075 g „ 0,1465 HgS.

| | Berechnet für $(C_5H_5N_2OS)_2Hg$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| N | 11,6 | 11,8 | — |
| Hg | 41,5 | — | 41,1. |

Auch mit Bleiacetat erzeugt das Thiomethyluracil eine allmählich sich ausscheidende weifse Fällung, welche sich unter dem Mikroscop als ein aus amorphen Flocken und krystallinischen Warzen bestehendes Gemenge erweist. Da bei dieser Reaction sich auch in geringer Menge Schwefelblei bildet, also Entschwefelung eintritt, eine Erscheinung, die später ausführlich erörtert werden soll, so wurde von einer Analyse des Bleisalzes Abstand genommen.

*Kalisalz,* $C_5H_5KN_2SO + {}^1/_2 H_2O$. — Das Kalisalz entsteht direct durch Verseifen des ursprünglich erhaltenen Condensationsproductes mit alkoholischem Kali. Leichter und reiner erhält man es durch Kochen von Thiomethyluracil mit alkoholischem Kali. Es scheidet sich dann aus der alkoholischen Lösung in Gestalt feiner, aus mikroscopischen Nädelchen bestehender, warziger Aggregate aus. In Wasser ist es ungemein leicht löslich, in kaltem Alkohol beinahe unlöslich, in siedendem ziemlich schwer löslich.

An der Luft zieht es Kohlensäure an, so dafs aus seiner wässerigen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure das Thiomethyluracil vollständig ausgefällt werden kann.

Das exsiccatortrockene Salz enthält ${}^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welches es bei 100° allmählich, bei 180° rasch verliert.

I. 0,193 g bei 180° getrocknet gaben 0,2345 $CO_2$ und 0,0525 $H_2O$.

II. 0,3324 g bei 180° getrocknet verloren 0,0170 $H_2O$ und gaben 0,1514 $K_2SO_4$.

| | Berechnet für $C_5H_5KN_2SO$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 33,3 | 33,1 | — |
| H | 2,8 | 3,0 | — |
| K | 21,7 | — | 21,5 |
| $+ {}^1/_2 H_2O$ | 4,8 | — | 5,1. |

*Natronsalz*, $C_5H_5NaN_2SO + 2H_2O$. — Es bildet sich durch Erhitzen von Thiomethyluracil mit Natriumalkoholat. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator krystallisirt es in grofsen, compacten, wasserhellen Krystallen von prismatischem Habitus mit lebhaftem Glanze aus. An der Luft verwittert das Salz sofort; es wird trübe und zerfällt zu einem weifsen Pulver.

In Bezug auf seine Löslichkeit gleicht es vollkommen dem Kalisalz. Wie jenes ist es auch sehr empfindlich gegen Kohlensäure.

Der Krystallwassergehalt des frisch bereiteten Salzes läfst sich nicht mit Sicherheit feststellen. Das bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknete Salz enthält noch 2 Mol. Wasser, die es beim Erhitzen auf 170° rasch verliert.

I. 0,3435 g (bei 170° getrocknet) gaben 0,4575 $CO_2$ und 0,1640 $H_2O$.

II. 0,3790 g verloren bei 170° getrocknet 0,0670 $H_2O$ und gaben 0,1310 $Na_2SO_4$.

III. 0,2580 g verloren bei 170° getrocknet 0,046 $H_2O$ und gaben 0,0915 $Na_2SO_4$.

| | Berechnet für $C_5H_5NaN_2SO$ | Gefunden I. | Gefunden II. | Gefunden III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 36,6 | 36,3 | — | — |
| H | 3,05 | 3,4 | — | — |
| Na | 14,0 | — | 13,7 | 14,0 |
| $+ 2H_2O$ | 18,0 | — | 18,0 | 17,8. |

Die Lösungen des Kali- und Natronsalzes geben mit Metallsalzlösungen durch Doppelzersetzung amorphe voluminöse Fällungen und zwar : mit Kupfersulfat eine schmutzig-grüne,

mit Bleiacetat, Zink- und Cadmiumsulfat eine weifse, mit Mangan-, Nickel- und Kobaltsalzen erst beim Kochen amorphe, flockige Niederschläge, während Baryum-, Strontium- und Calciumsalze keine Abscheidungen hervorrufen.

Es sei noch erwähnt, dafs es selbst bei Verwendung von überschüssigem Kali resp. Natron nicht gelingt, Salze zu erhalten, in welchen zwei Wasserstoffatome des Thiomethyluracils durch Alkalimetall substituirt sind. Dies ist auffällig, da sich das Thiomethyluracil den Schwermetallen gegenüber wie eine zweibasische Säure verhält.

### b) *Aether des Thiomethyluracils.*

Das Natron- oder Kalisalz liefert mit Alkylhalogenen gekocht mit gröfster Leichtigkeit die den verwendeten Alkylhalogenen entsprechenden Aether. Die Reaction findet nach der allgemeinen Gleichung statt :

$$C_5H_5NaN_2SO + RX' = C_5H_5RN_2SO + NaX$$

(RX ein beliebiges Alkylhalogenür).

*Methyläther*, $C_6H_8N_2SO$. — Erhitzt man 1 Mol. Thiomethyluracil mit 1 Mol. Natriumalkoholat und 1 Mol. Jodmethyl in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler, so reagirt schon nach kurzem Kochen die Lösung neutral.

Beim Erkalten scheidet sich der Methyläther in regelmäfsig begrenzten, wasserhellen, prismatischen Blättchen aus.

Die Mutterlauge enthält aufser dem bei der Reaction gebildeten Jodnatrium noch erhebliche Mengen des neuen Productes. Durch Abdestilliren des Alkohols und Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser läfst sich der in kaltem Wasser beinahe unlösliche Aether sehr leicht vom Jodnatrium befreien. Man erhält so den Methyläther in der theoretisch möglichen Menge nahekommender Ausbeute.

In kochendem Wasser ist er ziemlich schwer löslich. Er krystallisirt daraus in langen verfilzten Nadeln, die Kry-

stallwasser enthalten, welches sie an der Luft rasch verlieren.

Auch in Aether ist er etwas löslich.

Schon bei 120° beginnt der Methyläther sich zu verflüchtigen unter Verbreitung eines höchst charakteristischen, an faulen Rettig erinnernden, unangenehmen Geruches. Der sublimirte Aether krystallisirt in langen gezackten Nadeln und Blättchen.

Er schmilzt bei 219 bis 220° (uncorrigirt), doch beginnt er schon bei 210° zu erweichen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werthe :

I. 0,2042 g gaben 0,344 $CO_2$ und 0,0943 $H_2O$.
II. 0,139 g „ 0,2355 „ „ 0,0675 „
III. 0,1883 g „ 0,3195 „ „ 0,0885 „
VI. 0,2270 g „ 35,5 cbcm N bei 12° und 748 mm Druck.
V. 0,3160 g „ 0,463 $BaSO_4$ *).

| | Berechnet für $C_6H_8N_2SO$ | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C | 46,15 | 45,8 | 46,2 | 46,3 | — | — |
| H | 5,10 | 5,1 | 5,4 | 5,2 | — | — |
| N | 17,95 | — | — | — | 18,25 | — |
| S | 20,50 | — | — | — | — | 20,25. |

Analyse I wurde mit zweimal aus Alkohol umkrystallisirtem, Analyse II mit aus Wasser erhaltenem, bei 100° getrocknetem, Analyse III mit sublimirtem Aether ausgeführt.

Der Methyläther löst sich leicht in Alkalien und concentrirten Säuren, ohne damit isolirbare Salze zu geben. Durch Säuren wird er unverändert aus seiner alkalischen, durch Alkalien aus seiner sauren Lösung gefällt.

---

*) Der Aufschluſs des Methyläthers mit concentrirter Salpetersäure im Rohr gelang erst vollständig bei 4 bis 5 stündigem Erhitzen auf 260 bis 270°. Bei anhaltendem Erhitzen auf 230° hatten sich nur Spuren von Schwefelsäure gebildet. Das gleiche gilt für den Aethyläther.

Im allgemeinen verhält er sich gegenüber starken Alkalien recht widerstandsfähig. Selbst durch längeres Kochen mit concentrirtem wässerigen oder alkoholischen Kali wird er nicht angegriffen.

Seine heifs gesättigte wässerige Lösung giebt aufser mit Silbernitrat mit Metallsalzen keine Fällung.

*Silbersalz des Methyläthers*, $C_6H_7AgN_2SO$. — Versetzt man die ammoniakalische Lösung des Aethers mit Silbernitrat und erhitzt zum Kochen, so scheidet sich ein voluminöser weifser Niederschlag aus, der aus feinen mikroscopischen, dicht verfilzten Nädelchen besteht. Das Silbersalz ist ziemlich lichtbeständig. In Ammoniak ist es fast unlöslich, hingegen leicht löslich unter Zersetzung in selbst stark verdünnter Salpetersäure, weshalb es unzweckmäfsig ist, die wässerige Lösung des Aethers direct mit Silbernitrat zu fällen. Das Salz ist wasserfrei. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab :

I. 0,3825 g lieferten 0,2065 AgCl.

II. 0,3140 g „ 0,3126 $CO_2$ und 0,080 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_6H_7AgN_2SO$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| Ag | 41,05 | 40,6 | — |
| C | 27,4 | — | 27,1 |
| H | 2,7 | — | 2,8. |

Eine Spaltung, welche der Methyläther bei höherer Temperatur unter Druck erleidet, aus der sich ein Schlufs auf die Constitution der Aether des Thiomethyluracils machen läfst, soll späterhin erörtert werden.

*Aethyläther*, $C_7H_{10}N_2OS$. — Man erhält ihn, ganz analog dem Methyläther, durch Erhitzen von Thiomethyluracil, Natriumalkoholat und Jodäthyl in äquivalenten Mengen. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt er in zierlichen, sternförmig vereinigten Täfelchen vom Schmelzpunkt 144 bis 145° (uncorrigirt).

In seinen Eigenschaften gleicht er vollkommen dem

Methyläther. Wie dieser ist er in kaltem Wasser und Aether sehr schwer, in kaltem Alkohol und kochendem Wasser ziemlich schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt er in langen, durchsichtigen, wasserhaltigen Nadeln, die an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers rasch verwittern. Er ist ebenfalls unzersetzt flüchtig; er sublimirt in gezackten Blättchen und Spiefsen. Die Analyse wurde mit dem aus Alkohol umkrystallisirten Aether ausgeführt.

I. 0,2118 g gaben 0,3812 $CO_2$ und 0,1150 $H_2O$.
II. 0,2132 g „ 0,2955 $BaSO_4$.
III. 0,2153 g „ 30,5 cbcm N bei 8° und 760 mm Druck.

| | Berechnet für $C_7H_{10}N_2OS$ | Gefunden I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 49,4 | 49,1 | — | — |
| H | 5,9 | 6,0 | — | — |
| S | 18,8 | — | 19,0 | — |
| N | 16,5 | — | — | 17,1. |

Gegenüber Alkalien und concentrirten Säuren verhält er sich wie der Methyläther. Seine ammoniakalische Lösung liefert mit Silbernitrat ein weifses, flockiges, amorphes Salz.

Auch complicirtere Radicale lassen sich mit Leichtigkeit auf diesem Wege in das Thiomethyluracil einführen.

*Thiomethyluracilessigäther*, $C_9H_{12}N_2SO_3$. — Kocht man das Natronsalz des Thiomethyluracils mit Chloressigäther in alkoholischer Lösung, so tritt sehr bald reichliche Abscheidung von Kochsalz ein und die Lösung reagirt nach kurzem Kochen neutral.

Aus der vom Kochsalz abfiltrirten Lösung scheiden sich beim Verdunsten des Alkohols stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkt 142 bis 143° (uncorrigirt) aus.

Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

I. 0,1840 g gaben 0,3195 $CO_2$ und 0,0920 $H_2O$.
II. 0,154 g „ 17 cbcm N bei 18° und 740 mm Druck.

| | Berechnet für $C_9H_{12}N_2SO_3$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 47,4 | 47,35 | — |
| H | 5,3 | 5,4 | — |
| N | 12,3 | — | 12,4. |

Die Gegenwart von Schwefel wurde qualitativ constatirt.

Der Bildungsprocefs des neuen Körpers ist ein der Bildung der alkylirten Aether ganz analoger Vorgang. Er vollzieht sich nach der Gleichung :

$$C_5H_5NaN_2SO + ClCH_2COOC_2H_5 = C_5H_5(CH_2COOC_2H_5)N_2SO + NaCl.$$

Der neue Aether ist den früher besprochenen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich.

Aus seiner ätherischen Lösung krystallisirt er in büschelförmig aggregirten Nadeln. In siedendem Wasser ist er ziemlich schwer löslich; beim Erkalten desselben scheidet er sich in langen, Krystallwasser enthaltenden Spiefsen aus, welche ihr Wasser allmählich an der Luft verlieren. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat eine amorphe, ziemlich lichtempfindliche Fällung, welche in Ammoniak leicht, in verdünnter Salpetersäure schwer löslich ist.

*Thiomethyluracilessigsäure*, $C_7H_8N_2SO_3$. — Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischem Natron tritt glatte Verseifung ein, nach der Gleichung :

$$C_5H_5(CH_2COOC_2H_5)N_2SO + Na(OH) = C_5H_5(CH_2COONa)N_2SO + C_2H_5(OH).$$

Es bildet sich das Natronsalz der dem Aether entsprechenden Säure. Letzteres stellt eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche syrupöse Masse dar.

Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes die Thiomethyluracilessigsäure in Form von zickzackförmigen flachen Täfelchen, deren Analyse folgende Resultate ergab :

I. 0,1940 g gaben 0,2950 $CO_2$ und 0,0755 $H_2O$.

II. 0,1620 g „ 21 cbcm N bei 24° und 752 mm Druck.

# Lebenslauf.

Ich, Paul Reinhold List, wurde am 25. Februar 1862 zu Leipzig als Sohn des Buchhändlers Felix List geboren.

Den ersten Unterricht empfing ich in der ersten Bürgerschule meiner Vaterstadt. Sodann besuchte ich das Realgymnasium zu Leipzig, welches ich Ostern 1881 mit dem Zeugnifs der Reife verliefs. Hierauf bezog ich die hiesige Universität, um mich den Naturwissenschaften, insbesondere der Mineralogie und Chemie zu widmen. Ich hörte Vorlesungen bei den Herren Professoren Carstanjen, Credner, Hankel, Hantzsch, Kolbe, Leuckart, von Meyer, von der Mühll, Schenk, Stohmann, E. Wiedemann, G. Wiedemann, Weddige, Wundt, Zirkel, sowie bei dem Herrn Privatdocenten Dr. R. Behrend und arbeitete in den Laboratorien der Herren Professoren G. Wiedemann und Zirkel.

Allen meinen verehrten Herren Lehrern spreche ich hiermit meinen herzlichsten Dank aus.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.